

Über die Einwirkung von Schwefel auf ungesättigte Fettkörper.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium für Handel und Industrie.)

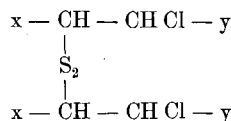
Von

Dr. Rob. Henriques.

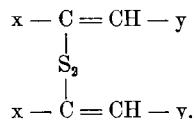
Unter dem obigen Titel hat vor einiger Zeit Dr. Julius Altschul eine längere Arbeit in dieser Zeitschrift veröffentlicht¹⁾, die in gewisser Weise eine Fortsetzung früherer Untersuchungen von mir bildete. Wie ich damals²⁾ hatte zeigen können, dass die sog. weissen Factis Additionsproducte von Chlorschwefel mit den fetten Ölen sind, wie ferner C. O. Weber³⁾ und ich⁴⁾ nachgewiesen hatten, dass der mit Chlorschwefel sowohl wie der mit Schwefel vulcanisirte Kautschuk nicht durch Substitution, sondern durch Addition des Vulcanisationsmittels an den Kautschuk entstehen, so hat Altschul gezeigt, dass man auch Schwefel addirend den fetten Ölen einverleiben kann und so zu Schwefelderivaten kommt, die von den sog. braunen Factis, die er als Schwefelsubstitutionsproducte der fetten Öle auffasst, verschieden sind. Diese Resultate kann ich auf Grund eigener Versuche im Wesentlichen durchaus bestätigen, und ich selbst hätte vielleicht schon früher Gelegenheit genommen, Ähnliches mitzuthemen, wenn ich nicht der Überzeugung wäre, dass ganz so einfach, wie Altschul annimmt, die Einwirkung von Schwefel auf die fetten Öle denn doch nicht verläuft, dass vielmehr selbst bei niedriger Temperatur, trotzdem hier die meisten Öle nur recht spärlich Schwefel aufnehmen, doch schon in geringerem Maasse Substitutionsprocesse auftreten, während andererseits auch in den braunen Factis ein nicht unerheblicher, vielleicht sogar der grösste Theil des Schwefels angelagert und nicht durch Substitution eingetreten ist.

Was den zweiten Theil dieser Behauptung angeht, so glaubt Altschul, dass der Schwefel schon deshalb nicht durch Addition gebunden sein könne, weil die aus den braunen Factis durch Verseifen bei höherer Temperatur erhaltenen Schwefelfettsäuren hohe Jodzahlen ergeben hätten. Mir erscheint A.'s Gedankengang hierbei nicht ganz verständlich: Bei den weissen Factis lagert sich, wie bekannt, Chlorschwefel an die doppelten Bindungen der ungesättigten Fettsäurereste an und bildet so die — nicht mehr Doppel-

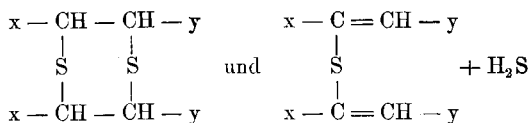
bindungen enthaltenden — Factis. Ihre Formel sei durch das Schema



dargestellt. Beim Verseifen entstehen daraus durch Salzsäureaustritt ungesättigte Schwefelverbindungen etwa von der Formel



Dass der Process zum grossen Theil in der That auf diese Weise verläuft, hoffe ich demnächst an dem Beispiel der Chlorschwefeladditionsproducte der Erucasäure zeigen zu können. Warum soll nun nicht die Bildung und Verseifung eines Schwefeladditionsproductes in ganz analoger Weise nach den Schematen



(oder ähnlich) verlaufen können? Dass wirklich die schwefelhaltigen Fettsäuren aus den braunen Factis ganz oder zum Theil so constituirt sind, das soll und kann hier nicht behauptet werden, da meine diesbezüglichen Untersuchungen dazu noch nicht weit genug vorgeschritten sind, nur die Möglichkeit eines derartigen Reactionsverlaufs sei einstweilen betont.

Die aus den fetten Ölen und Schwefel bei niedriger Temperatur (110 bis 160°) entstehenden Producte sind von Altschul zum ersten Mal etwas näher untersucht worden. Ich selbst hatte früher, um zu sehen, ob man in Kautschukwaaren den Zusatz fetter Öle von dem schwefelhaltiger Surrogate (brauner Factis) unterscheiden könne, die Einwirkung von Schwefel auf Rüböl bei der Vulcanisationstemperatur (130 bis 135°) flüchtig studirt, und beim warmen Verseifen des entstandenen Products eine Fettsäure mit nur 0,98 Proc. Schwefel erhalten. Da mir dies für meine damaligen analytischen Zwecke vollkommen genügte, wurden die Versuche nicht weiter verfolgt. Altschul zeigt jetzt, dass Rüb- und ebenso alle anderen fetten Öle bei so niedriger Temperatur schon recht erhebliche Mengen Schwefel aufnehmen können, dass aber der grösste Theil dieses Schwefels beim Verseifen nach dem üblichen Verfahren, mit kochender alkoholischer Alkalilauge, wieder abgespalten wird, während

¹⁾ D. Z. 1895, 535.

²⁾ Chemzg. 1893, 17, 634.

³⁾ D. Z. 1894, 838.

⁴⁾ Chemzg. 1893, 17, 707; 1894, 18, 701.

er erhalten bleibt, wenn die Verseifung in der Kälte erfolgt. Er betont, dass bei der Schwefelaufnahme eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff bei den übrigen Ölen gar nicht, beim Rüböl nur in ganz minimaler Menge auftritt. In diesem letzten Punkt kann ich ihm allerdings nicht ganz Recht geben: Schwefelwasserstoff entweicht während der ganzen Einwirkungsdauer von Schwefel auf Rüböl ziemlich erheblich, ein Beweis, dass zum Theil auch schon bei niedriger Temperatur Substitutionsprocesse statthaben. Im Übrigen haben sich Altschul's Beobachtungen und sein wesentlichstes Ergebniss, dass der Schwefelgehalt der Fettsäuren in den bei mässiger Temperatur geschwefelten Ölen von der Temperatur und Art der Verseifung abhängt, durchaus bestätigt.

Ich würde dies kaum erwähnt und die einschlägigen Versuche Altschul's wiederholt haben, wenn mir nicht ein Punkt seiner experimentellen Beweisführung anfechtbar und verbesserungsfähig erschienen wäre. Altschul führt nämlich die kalte Verseifung derart aus, dass er dem geschwefelten Öl Cocosöl hinzufügt und das Gemisch mit concentrirter Natronlauge stehen lässt. Diese der Seifensiederpraxis entlehnte Operation schien mir als analytische Methode nicht gerade einwandfrei, und ich versuchte, eine bessere an ihre Stelle zu setzen. Dabei fand ich, dass vollkommene Verseifung eintritt, wenn man das geschwefelte Öl in Petrolätherlösung mit mässig starker (4 bis 6 proc.) alkoholischer Natronlauge 12 Stunden in der Kälte stehen lässt.

Diese Beobachtung lud dazu ein, dieselbe Methode auch bei anderen Glyceriden und Äthern zu versuchen und hat so zu den in der folgenden Mittheilung niedergelegten Versuchen Veranlassung gegeben.

Um meine früheren Angaben zu prüfen, wurde Rüböl drei Stunden lang mit überschüssigem Schwefel auf 130 bis 135° erhitzt, das dunkelbraune Reactionsproduct nach dem Erkalten filtrirt und in ihm der Schwefel bestimmt. Gef. S: 3,99 Proc.

Darauf wurde ein Theil, wie oben angegeben, kalt, ein anderer in der Wärme verseift und in den nach dem Ansäuern erhaltenen Fettsäuren — es entwich Schwefelwasserstoff auch aus dem Product der kalten Verseifung — der Schwefel bestimmt:

S-Gehalt der Fettsäuren	
bei der kalten Verseifung:	3,23 Proc.
- - - - - warmen -	1,93.

Es wurde also bei diesem Versuch der Schwefelgehalt auch nach dem Verseifen in

kochender Lösung (Dauer der Verseifung: 3 Stunden) noch höher gefunden als früher.

Auf gleiche Weise wurde auch der käufliche Schwefelbalsam (Oleum lini sulf.) einmal mit kochender alkoholischer Natronlauge, das andere Mal in Petrolätherlösung mit alkoholischem Natron in der Kälte verseift. Auch hier war die letztere Operation nach 12stündigem Stehen vollendet. Die Schwefelbestimmungen ergaben:

S-Gehalt des Ol. lini sulf.	8,53 Proc.
- der Fettsäuren, kalt verseift	6,62
- - - - - warm -	5,58

Endlich ist auch ein brauner Factis, dessen Schwefelgehalt ich ebenso wie den seiner bei warmer Verseifung entstehenden Fettsäuren in meiner früheren Arbeit⁵⁾ bereits bestimmt hatte, kalt verseift worden. Trotzdem der Factis in Äthyläther (dieser wurde hier aus technischen Gründen an Stelle des sonst verwendeten Petroläthers bevorzugt) wenig löslich ist, geht auch in diesem Fall die Verseifung leicht und glatt von Statten. Es wurde gefunden:

S-Gehalt des braunen Factis	15,48 Proc.
- der Fettsäuren, kalt verseift	15,20
- - - - - warm -	14,14

In allen diesen Fällen war also der Schwefelgehalt der kalt verseiften Fettsäuren etwas höher als der der warm verseiften, dagegen immerhin nicht unbeträchtlich niedriger als in dem ursprünglichen Öl, (trotz der Abspaltung des Glycerinrestes) ein Beweis dafür, dass in diesem entweder freier, nur gelöster und nicht gebundener Schwefel vorhanden sein muss — was beim Factis jedenfalls nicht der Fall —, oder dass auch die kalte Verseifung nicht ganz ohne Abspaltung von Schwefel als Schwefelwasserstoff verläuft.

Zur Beurtheilung von Wasserversorgungsanlagen.

Von

Ferd. Fischer.

Den Ausführungen Flügge's (S. 570 d. Z.), dass die Beurtheilung der Wässer auf Grund eingesandter Proben verwerflich, dass vielmehr eine Besichtigung und Untersuchung der Versorgungsstelle erforderlich sei, kann Verf. um so mehr zustimmen, als er dieses Verfahren seit mehr als 20 Jahren nicht bloß empfohlen (vgl. d. Z. 1889, 504),

⁵⁾ Chemzg. 1893, 17, 635.